

Narrow band size selection of ultrafine particles - formed by laser ablation, for deposition or detection

Publication number: DE4118152

Publication date: 1992-12-10

Inventor: GAERTNER GEORG DR (DE)

Applicant: PHILIPS PATENTVERWALTUNG (DE)

Classification:

- international: **B22F1/00; B22F9/12; B22F1/00; B22F9/02; (IPC1-7):**
B22F9/02

- European: B22F1/00A2B2; B22F9/12; Y01N4/00; Y01N6/00

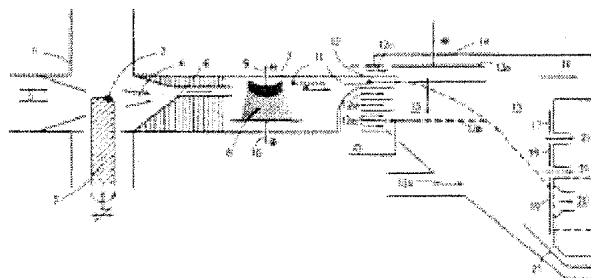
Application number: DE19914118152 19910603

Priority number(s): DE19914118152 19910603

Report a data error here

Abstract of DE4118152

Narrow band size selection of ultrafine particles, generated from a solid target by a laser beam, is effected by transferring the particles in a carrier gas stream to a region in which unipolar charging of the particles occurs and then transporting the particles through an aperture into the capacitive field of an electric selector and/or the magnetic field of a magnetic selector having parameters selected to cause beam splitting in the interesting particle size range so that a very narrow band particle size distribution is obtd. at a detector or substrate. **USE/ADVANTAGE** - The process is useful for selection of 1-10nm. dia. particles of free, deposited or matrix-embedded materials for use e.g. as phosphors, nonlinear optical materials, cathodes, miniature information stores, quantum dots, ductile ceramics, ultra-high resolution light sensitive films, metallic particles embedded in oxide (for nano-size electrical conductivity phenomena or percolation effects), magnetic recording materials, and catalysts. It provides reliable selection of ultra-fine particles in a very narrow size distribution.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 41 18 152 A 1

51 Int. Cl.⁵:
B 22 F 9/02

DE 41 18 152 A 1

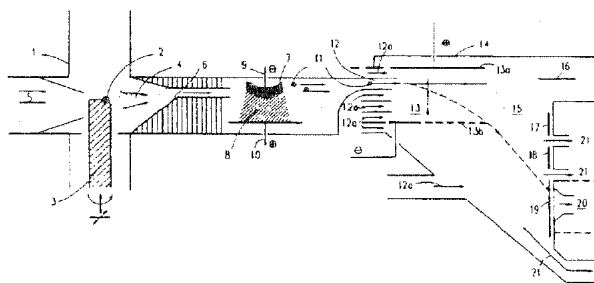
21 Aktenzeichen: P 41 18 152.2
22 Anmeldetag: 3. 6. 91
43 Offenlegungstag: 10. 12. 92

71 Anmelder:
Philips Patentverwaltung GmbH, 2000 Hamburg, DE

72 Erfinder:
Gärtner, Georg, Dr., 5100 Aachen, DE

54 Verfahren zur schmalbandigen Größenselektion ultrafeiner Partikel

57 Zur schmalbandigen Größenselektion ultrafeiner Partikel (UFP), insbesondere im Bereich 1 bis 100 nm (mittlerer Durchmesser), werden die per Laserstrahl (2) aus einem relativ bewegten Target (3) erzeugten UFPs (4) mit einer Trägergasströmung (5) in einen Bereich überführt, in dem eine im wesentlichen unipolare Aufladung der Partikel (11) erfolgt, mit anschließendem Weitertransport durch Austritt aus einer Blende (12) in das Kondensatorfeld (13) eines elektrischen Selektors (14) oder/und das Magnetfeld eines magnetischen Selektors, wobei dort die Parameter derart gewählt werden, daß eine Bahnaufspaltung im interessierenden UFP-Größenbereich erfolgt, durch die man auf einem Detektor (20) oder Substrat (17, 18, 19) oder in einer nachgeschalteten Detektor- oder Depositionskammer eine sehr schmalbandige Partikelgrößenverteilung erhält.



DE 41 18 152 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur schmalbandigen Größenselektion ultrafeiner Partikel, die per Laserstrahl aus einem festen Target erzeugt werden.

Unter ultrafeinen Partikeln (UFP), auch als sehr kleine Partikel = very small particles (VSP), Submikron-Teilchen oder Nanometer-Teilchen bezeichnet, sind Partikel mit Durchmessern im Bereich von 1 bis 100 nm zu verstehen; derartige Partikel sind demnach kleiner als die Partikel konventioneller feiner Pulver und im allgemeinen größer als kleine Cluster von Atomen.

Ultrafeine Partikel, vor allem solche mit Durchmessern im Größenbereich kleiner als oder etwa gleich 10 nm, haben eine Reihe von bisher nicht ausgenutzten, größenabhängigen physikalischen Eigenschaften, die auch neuartige physikalische und chemische Eigenschaften von daraus zusammengesetzten oder hergestellten Materialien versprechen bzw. die in einigen Beispielen auch schon realisiert wurden.

Physikalische Eigenschaften, die sich im Bereich von 10 bis 1 nm, also im Übergangsbereich vom Festkörper (größere kristallite) zum Atom/Molekül, stark ändern, sind z. B.

- Bandabstand und Bandkrümmung
- Austrittsarbeit
- optische Effekte wie Absorption, Streuung, Lumineszenz
- magnetische Eigenschaften
- Verschiebung von Phasenübergängen/thermodynamische Eigenschaften.

Weiterhin nimmt die katalytische Aktivität bei chemischen Prozessen mit abnehmendem Durchmesser stark zu.

Eine wichtige Eigenschaft ultrafeiner Partikel ist auch, daß der Anteil der Atome/Moleküle an der Oberfläche im Verhältnis zur Gesamtzahl im UFP mit abnehmendem Partikeldurchmesser stark zunimmt und bei 1 nm bereits etwa 50% beträgt, so daß Oberflächeneigenschaften zunehmend dominieren.

Schließlich eröffnet die Überführung von UFPs aus einer Gasphase (z. B. mit inertem Trägergas) die Möglichkeit, Abscheidungen "aus der Gasphase" von sonst wenig flüchtigen Substanzen durchzuführen.

Die obigen Eigenschaften freier oder auf einer Substratoberfläche aufgefangener oder in eine Matrix eingebetteter UFPs lassen sich für eine Reihe von Anwendungen ausnutzen wie z. B.

- Phosphore
- nichtlineare optische Materialien
- Nachlieferungs- und Oxidkathoden
- Miniatur-Informationsspeicher
- "quantum dots" = Quantenpunkte (vergl. Physikal. Blätter, Juli 1990, S. 167 – 170)
- duktile Keramiken
- höchstauflösende lichtempfindliche Schichten (= Filme)
- nanosize-elektrische Leitfähigkeitsphänomene (Perkolationseffekte) von in Oxid eingebetteten metallischen UFPs
- magnetische Aufzeichnungsmaterialien

sowie weiterer Anwendungen, wie sie z. B. von Chikara Hayashi in J. Vac. Sci. Technol. A5 (4), Jul/Aug 1987, S. 1375 – 1384, und Physics Today, Dezember 1987, S.

44 – 51, beschrieben werden.

Aus US-A-46 19 691 ist ein Verfahren zum Herstellen von ultrafeinen Partikeln durch Bestrahlung einer Oberfläche eines Materials mit einem Laserstrahl bekannt.

Wenn die Bestrahlung in einer entsprechend gewählten Gasatmosphäre, z. B. in Sauerstoff, Stickstoff, Dichlordifluormethan, Methan oder Propan, durchgeführt wird, werden ultrafeine Partikel mit einer gewünschten Zusammensetzung erhalten, wobei die Zusammensetzung entweder gleich der oder unterschiedlich von der Zusammensetzung des bestrahlten Materials ist. Die Partikelgrößenverteilung wird über den Druck der Gasatmosphäre eingestellt, wobei dieser Druck nicht größer als 5000 hPa ist. Bei der Bestrahlung von Titan bei einem Druck von 1000 hPa in der umgebenden Gasatmosphäre werden ultrafeine Partikel mit einem Durchmesserbereich von 5 bis 65 nm mit einem Mittelwert von etwa 30 nm erhalten, bei 130 hPa solche mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 6 ± 5 nm. Die Leistungsdichte des Laserstrahls liegt zwischen 10^4 und 10^7 W/cm². Dem bestrahlten Material kann noch zusätzliche Energie zugeführt werden, z. B. durch einen Lichtbogen, durch Glimentladung oder durch Elektronenstrahlen.

In den meisten Fällen entstehen bei der Erzeugung der UFPs relativ breite Größenverteilungen, wie z. B. in US-A 46 19 691, Fig. 8, dargestellt. Deshalb ist eine weitere Selektion von Partikeln einheitlicher Größe erforderlich, um die jeweilige größenabhängige Eigenschaft auszunutzen. Handelsübliche Geräte, z. B. der in DE-A-36 31 954 erwähnte "Elektrische Mobilitätsanalysator", erlauben zwar eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung bis zu etwa 5 nm hinab (mit hier schon stark abnehmendem Signal), benutzen aber in der Regel komplizierte mathematische Entfaltungsverfahren und erlauben eine schmalbandige Größenseparation — wenn überhaupt — nur mit einem Ausbeuteverlust von Partikeln dieser Größe von mehreren Zehnerpotenzen. Außerdem arbeiten solche Geräte für UFP-Suspensionen in einem Trägergasstrom in der Regel nur bei Drücken nahe Atmosphärendruck. Das ist jedoch nicht kompatibel mit Bedingungen, die bei der Lasererzeugung von UFPs aus festen Targets über Targetverdampfung und anschließendem Weitertransport in einem Trägergas sich als günstig erwiesen haben. Hier gilt nämlich als Tendenz, daß die mittleren Partikelgrößen umso kleiner werden, je niedriger der Gasumgebungsdruck eingestellt ist, so daß für die gewünschten sub-10 nm-Partikel Gesamtdrucke im Bereich 20 bis 1 hPa am günstigsten sind.

Aus DE-C-35 15 518 ist ein Verfahren zur größenselektionierenden Erfassung und chemischen Bestimmung von Submikronaerosolen bekannt, bei dem Submikron-Partikel in einem Kondensatorfeld entsprechend ihrer elektrischen Mobilität abgelenkt und auf Flächensegmenten abgeschieden werden, wobei jedes Flächensegment einem frei gewählten Partikelgrößenintervall entspricht.

Für die Anwendung eines in einzelne isolierte Flächensegmente zerlegten Kondensators mit angelegtem dielektrischem Feld, der in Luft bei Atmosphärendruck arbeitet, gelten analog die für die handelsüblichen Geräte getroffenen Feststellungen. Wegen nicht eindeutig bestimmter Mehrfachladungen der Partikel, unvollständiger Entladung von Isolatorpartikeln, Neutralteilchenuntergrund und Partikelagglomeration weichen so gemessene Verteilungen von den tatsächlichen Verteilungen stark ab. Auch das aus DE-C-35 15 518 bekannte

Verfahren ist für die Anwendung im Bereich 1 bis 10 nm UFP-Durchmesser und für Drücke unterhalb 10 hPa nicht verwendbar.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, das es gestattet, ultrafeine Partikel aus einer Gasphase in einer schmalbandigen Größenverteilung zu selektieren, um sie anschließend entweder abzuscheiden oder weiterzubeschichten und dann abzuscheiden, aber auch nur, um sie anschließend zu detektieren, und das so auch zur zuverlässigen Bestimmung der Größenverteilung eingesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die per Laserstrahl aus einem festen Target erzeugten UFPs mit einer Trägergasströmung in einen Bereich überführt werden, in dem eine im wesentlichen unipolare Aufladung der Partikel erfolgt, mit anschließendem Weitertransport durch Austritt aus einer Blende in das Kondensatorfeld eines elektrischen Selektors oder/und das Magnetfeld eines magnetischen Selektors, wobei dort die Parameter derart gewählt werden, daß eine Bahnaufspaltung im interessierenden UFP-Größenbereich erfolgt, durch die man auf einem Detektor oder Substrat eine sehr schmalbandige Partikelgrößenverteilung erhält.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet also mit Aufladung der UFPs und anschließender Selektion in einem elektrischen und/oder magnetischen Feld.

Zunächst wird damit erreicht (was später noch näher begründet wird), Ladungen gleichen Vorzeichens aufzubringen und wenn möglich auch nur eine ganz bestimmte Anzahl von Ladungen, vorzugsweise eine Elementarladung oder maximal zwei, und zweitens wird es ermöglicht, die so aufgeladenen UFPs in einem elektrischen und/oder magnetischen Feld so abzulenken, daß eine deutliche lokale feldabhängige Separation im interessierenden Größenbereich (z. B. 7 ± 1 nm) erreicht wird.

Die unipolare Aufladung der UFPs erfolgt vorzugsweise durch Ladungstransfer mittels eines radioaktiven Präparats, speziell α -, β^- - und β^+ -Strahler, über einen Elektronen- oder Ionenstrahl, über die positive Raumladungszone (oder negative Raumladungszone bei elektronegativen Gasen wie O_2 , SF_6 , WF_6) einer normalen Gleichstrom-Glimmentladung oder über den Ladungstransfer von in einem RF- oder Penningvierpolkäfing gespeicherten Ionen (Elektronen), wobei die UFP-beladene Strömung jeweils direkt durch den Bereich mit unipolaren Ladungen hindurchtritt.

Die Aufladung der Partikel erfolgt sinnvollerweise mit Ladungen gleichen Vorzeichens, da ansonsten bei der gegenseitigen Neutralisierung der Effekt einer zusätzlichen Koagulation der UFPs in der Gasphase auftritt, wodurch größenabhängige physikalische Eigenschaften teilweise je nach Agglomeratgeometrie kassiert werden. Die Ladungsquellen sind entweder radioaktive Strahler wie β^- , β^+ oder α -Strahler, Plasmen mit zusätzlicher Ladungsseparation oder ein Ionen- oder Elektronenstrahl aus einem Hochvakuumbereich über eine differentiell gepumpte Strecke. Es ist dabei von Vorteil, wenn die radioaktive Strahlung oder die anders erzeugten Ionen oder Elektronen recht niederenergetisch sind, so daß z. B. keine zusätzlichen Strahlenschäden der UFPs auftreten. Eine radioaktive β^- -Quelle, wie z. B. Co^{60} mit 0,31 MeV β^- -Energie oder Am^{242} mit 0,63 MeV β^- oder Kr^{95} mit 0,76 MeV β^- , wird bevorzugt zur direkten Abbremsung in den UFPs (in einem Trägergas) verwendet, bzw. die β^- -Energie wird über Ionenpaarbildung in einem Absorber vor dem

Auftreffen geeignet verringert. Auch die Gasionisation z. B. des Trägergases kann ausgenutzt werden, vor allem bei β^+ -Strahlern wie 7_4Be und α -Strahlern wie

$^{232}_{90}Th$, $^{234}_{92}U$, $^{241}_{95}Am$,

wobei als Trägergase vor allem elektropositive Gase, bevorzugt Edelgase, verwendet werden, wobei die leichten Edelgase, z. B. He, den besten Ladungstransfer auf die UFPs erlauben. In einer bevorzugten Ausführung wird der Ladungsaustausch mit in einem Quadrupol-Penning oder RF-Käfig gespeicherten niederenergetischen Ionen z. B. He^+ oder Ne^+ hoher Anzahl durchgeführt, wobei das mit UFPs beladene Gas durch zwei zentrale Bohrungen durch hyperboloidförmige Ringe hindurchtritt. Hierbei wird eine auf der Achse des zweischaligen Hyperboloids (= Käfigkalotten) sitzende Elektronenquelle (Kathode mit Elektronenoptik) zur Ionisation des (He)-Restgases benutzt. In diesem Bereich ist differentiell Pumpen auf Hochvakuum von Vorteil. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein Glimmentladungsplasma zum Ladungstransfer auf die UFPs benutzt. Hierbei wird eine Eigenschaft der normalen Gleichstromglimmentladung ausgenutzt, nämlich daß sich — auf Grund der viel geringeren Beweglichkeit der Ionen im Vergleich zu den Elektronen — vor der Kathode eine positive Raumladung ausbildet (Kathodenfall). Durch diesen Bereich wird nun der UFP-Strom bevorzugt gelenkt bzw. wird anschließend aufgespalten, und nur der Anteil aus der Raumladungszone wird in eine erfindungsgemäße Selektionsvorrichtung überführt. Bei einer normalen Gleichstrom-Glimmentladung z. B. in He in einer Kammer beträgt die Entladungsspannung im Minimum der Paschen-Kurve (bei $p \cdot d = 3,3$ hPa cm, wobei p = Druck in der Kammer, d = Elektrodenabstand) 150 V (Fe-Elektroden). Die Ausdehnung dieser Raumladungszone vor der Kathode ist in der Regel nur einige mm, jedoch fällt auch fast die gesamte Feldstärke in diesem Bereich ab, so daß ein großer Teil der positiv aufgeladenen kleinen Cluster und UFPs auch direkt auf der Kathode landet. Dies wird dadurch zu einem großen Teil verhindert, daß die Kathode als Gitter ausgeführt ist und der UFP-Gasstrom zum Teil durch dieses Gitter hindurch zur Selektionsvorrichtung geführt wird.

Die so aufgeladenen Partikel treten dann durch eine enge Austrittsdüse in das elektrische Feld eines elektrischen Selektors oder in das magnetische Feld eines magnetischen Selektors ein.

Das Feld des elektrischen Selektors ist vorzugsweise ein homogenes elektrisches Feld zwischen zwei Kondensatorplatten, die derart dimensioniert sind, daß bei geeigneter Kombination von elektrischer Feldstärke, Druck, Strömungsgeschwindigkeit und geometrischen Abmessungen eine ausreichende räumliche Trennung von UFPs, z. B. in einem Größenbereich von $4 \text{ nm} \leq dp \leq 8 \text{ nm}$ in einem Bereich von einigen cm erreicht wird. Das Magnetfeld des magnetischen Selektors ist vorzugsweise als homogenes Magnetfeld, z. B. zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten, ausgeprägt.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, daß

— der Austrittsbereich der selektierten UFPs 5 bis 30% des geometrischen Ablenkbereichs des Selektors beträgt und mindestens 50% außerhalb der Achse der unabgelenkten Partikel liegt,

— für die Selektoren vorzugsweise folgende Parametersätze verwendet werden:

Elektrischer Selektor: $U = 10$ bis 300 V, Abstand der Platten: $D = 3$ bis 10 cm, Länge des Kondensators: $L = 5$ bis 20 cm, Gasdurchsatz: $Q = 1$ bis 20 slm $V_{\text{gas}} = 10$ bis 100 m/sec, Gesamtdruck in der Selektorkammer: $1,0$ bis $0,001$ mbar.

Magnetischer Selektor: $B = 0,1$ bis 1 T, vorzugsweise $0,5$ T, $v_0 = 1$ bis 100 m/sec,

— der Druck in der Targetkammer bei der Partikel-Erzeugung größer als der Druck im Aufladebereich ist, der Druck im Aufladebereich größer als der Druck im Selektor ist und der Druck im Selektor größer als der Druck in einer nachgeschalteten Depositionskammer (z. B. mit CVD-Kodeposition) ist, und daß die gesamte Gasströmung zu einer einzigen Pumpstufe hin erfolgt,

— die Erzeugung der UFPs im Druckbereich $0,5$ bis 20 hPa, die Aufladung der UFPs im Druckbereich $0,5$ bis 20 hPa und die Selektion im Druckbereich $0,001$ bis 10 hPa, vorzugsweise bei $0,01$ bis $0,1$ hPa, erfolgt,

— durch sukzessive Variation des elektrischen Feldes (= der Feldstärke) im elektrischen Selektor oder des Magnetfeldes des magnetischen Selektors und jeweils anschließende Detektion die gesamte Größenverteilung eines unter gleichen Bedingungen erzeugten Partikelensembles bestimmt wird,

— nach der Aufladungszone eine hintereinandergeschaltete Selektion mit einem magnetischen und einem elektrischen Selektor erfolgt.

Es gibt somit folgende prinzipielle Unterschiede bzw. Vorteile der Erfindung gegenüber dem Stand der Technik:

a) Zunächst hat das elektrische Kondensatorfeld gemäß der Erfindung entweder eine nachgeordnete Driftstrecke, die wesentlich für eine räumliche Aufweitung der Trajektorien und bessere Auflösung ist, oder eine seitliche Strömungsauskopplung.
b) Die Mehrdeutigkeit der Elementarladungszahl wird gemäß der Erfindung tendenziell reduziert bzw. vermieden durch Erfassen eines geometrisch ausgedehnten Partikel-Trajektorienbereichs auch mit Mehrfachladungen, der jedoch nur einem beschränkten UFP-Durchmesser-Bereich d_p entspricht; eine sehr vorteilhafte Eigenschaft der Erfindung und der dabei gewählten Parameter. Die Einführung einer E-feldfreien Driftstrecke im Strömungsfeld erlaubt es sogar, trotz gleichem $\frac{e}{m}$ von z. B.

$$\frac{e_0}{m_0}, \quad \frac{2e_0}{2m_0}, \quad \frac{3e_0}{3m_0}$$

etc. und der damit gleichen Ablenkung im E-Feld durch unterschiedliche "Abbremsung" auf die Strömungsgeschwindigkeit mit einer Zeitkonstanten $\sim dp$ eine weitere räumliche Separation gemäß dp zu erzielen.

c) Mit einem magnetischen Selektor, der in der erfindungsgemäßen Ausführung bislang nicht bekannt ist, werden ebenfalls die unter b) genannten Vorteile ausgenutzt. Hierbei kann auch ein Permanentmagnetfeld zwischen zwei geeignet dimensionierten Polschuhen benutzt werden.

d) Zur Erzeugung annähernd konstanter Strömungsgeschwindigkeitsprofile zwischen den Kondensatorplatten bzw. den Polschuhen kann eine Anordnung von parallelen, eng nebeneinanderliegenden Einströmröhrchen mit jeweils gleicher konstanter mittlerer Geschwindigkeit benutzt werden, die eine bessere UFP-Bahnvorhersage erlaubt.

e) Die bisher bekannten Anordnungen zur Partikelselektion sind nicht zusammen mit der UFP-Herstellung mit Laserablation — d. h. Partikel bevorzugt im Bereich 1 bis 10 nm und damit im Targetkammerdruck-Bereich p_T kleiner als 10 hPa — verwendbar. Die Drücke im Selektorbereich müssen kleiner als oder gleich p_T sein, falls man nicht einen die Ergebnisse verfälschenden Kompressor dazwischensetzt.

f) Eine Verwendung der per Laserablation hergestellten UFPs mit nachgeschalteter Selektion zur anschließenden CVO-Beschichtung bzw. Abscheidung mit CVD wird durch das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in einer Zeichnung dargestellt und werden im folgenden näher beschrieben. In der Zeichnung zeigen

Fig. 1 eine Anordnung zur UFP-Erzeugung, -Aufladung und -Selektion in schematischer Darstellung,

Fig. 2 einen elektrischen Selektor mit Driftstrecke,

Fig. 3 einen elektrischen Selektor ohne Driftstrecke,

Fig. 4 einen elektrischen Selektor ohne Driftstrecke und mit einer seitlichen Strömungsauskopplung,

Fig. 5 eine schematische Darstellung einfach geladener UFPs in einem Magnetfeld.

Eine schematische Anordnung zur UFP-Erzeugung, -Aufladung und -Selektion ist in Fig. 1 dargestellt. Zunächst trifft in einer Targetkammer 1 ein Laserstrahl 2 ausreichend hoher Leistungsdichte (senkrecht zur Zeichenebene) auf ein relativ dazu bewegtes festes Target 3, aus dem UFPs 4 erzeugt werden. Die Möglichkeiten der Relativbewegung des Targets sind durch Pfeile unterhalb der Targets 3 angedeutet. Die UFPs werden durch ein Trägergas 5 durch eine Verengung 6 in den Bereich des Kathodenfalls einer normalen DC-Glimmentladung 7, 8 zwischen einer Kathode 9 und einer Anode 10 transportiert und bevorzugt positiv aufgeladen. Dies könnte optionell noch durch zusätzliche Aufbringung eines α -Strahlers auf die Kathode unterstützt werden.

Die aufgeladenen UFPs 11 werden mit der Strömung über eine Verengung (Düse) 12 in ein Kondensatorfeld 13 zwischen zwei Platten 13a und 13b in eine elektrische Selektorkammer 14 eingeleitet. Die positiv geladenen UFPs werden dabei größenabhängig unterschiedlich stark abgelenkt, wobei bei erfindungsgemäßer Dimensionierung einer Driftstrecke 15 Partikel im Größenbereich 100 bis 1000 nm praktisch unabgelenkt durchströmen und abgesaugt werden (Pfeil 16), während UFPs im Bereich von z. B. 10 nm stark abgelenkt werden und auf geeignet positionierte Substrate 17, 18, 19 auftreffen oder in eine Detektoröffnung 20 z. B. zu einem Elektrometer-Detektor eintreten. Weitere Absaugungen sind durch Pfeile 21 angedeutet und dienen zur Einstellung einer geeigneten Strömungsverteilung, werden aber in der Regel wieder vor der Absaugpumpe zusammengeführt. Auch bei der Gaseinströmung in den Selektor tritt nicht nur bei 12 mit UFPs beladenes Trägergas ein, sondern zur besseren Annäherung eines in etwa konstanten Strömungsprofils über eine Vieldüsenanord-

nung 12a mit jeweils konstantem Gasdurchsatz auch UFP-freies Trägergas. Überraschend ist bei der erfindungsgemäßen Dimensionierung, daß auch mehrfach geladene UFPs dieser Größe im selben (einige cm ausgedehnten) Bereich aufreffen, so daß sich trotz ein- bis mehrfacher Ladung doch eine gute (prozentuale) Größenselektion bezogen auf den UFP-Durchmesser erreichen läßt.

Zur starken Ablenkung von sehr kleinen Partikeln wie UFPs im (Größen-)Bereich 10 nm genügen bereits sehr kleine Feldstärken wie z. B. 10 V bei einem Abstand der Kondensatorplatten von 5 cm. Um eine komplette Partikel-Größenverteilung aufzunehmen, genügt es jedoch, in der vorhandenen Anordnung die elektrische Feldstärke sukzessive zu erhöhen, z. B. bis zu 300 V/(5 cm), d. h. bei Anlegen einer Spannung bis 300 V z. B. für einen Plattenabstand von 5 cm, sinnvollerweise jedoch nur bis zu Spannungen, bei denen noch keine Glimmentladung gezündet wird.

Die Ablenkung von UFPs in konstanten elektrischen (Kondensator)Feldern wird in den Fig. 2 bis 4 für spezielle Parametersätze dargestellt. Der zu wählende Parameterbereich für den elektrischen UFP-Selektor ist vorzugsweise folgender: angelegte Spannung: $U = 5$ bis 200 V, Plattenabstand: $d = 3$ bis 10 cm, Plattenlänge: $L = 5$ bis 20 cm, $v_{\text{gas}} = 1000$ bis 5000 cm/sec. Damit verbunden sind aber auch Trägergasflüsse im Bereich von 5 bis 20 slm und Drücke in der Anordnung von etwa 10 hPa oder niedriger, wobei es erfindungsgemäß über geeignet gewählte Strömungswiderstände günstig ist, im Bereich der Targetkammer und der DC-Glimmentladung Drücke von etwa 100 bis 1 hPa einzustellen, die dann im Bereich des Selektors auf 1 bis 0,01 hPa oder niedriger abgesenkt werden.

Abb. 2 zeigt einen elektrischen Selektor mit Driftstrecke 15. Die dem konstanten elektrischen Ablenkefeld nachgeschaltete Driftstrecke mit Gasströmung erlaubt es, UFPs trotz gleichem e/m -Verhältnis von e_0/m_0 , $2e_0/2m_0$ etc. gemäß ihrem unterschiedlichen Durchmesser noch räumlich zu trennen. Hierbei wird ausgenutzt, daß die Abbremsung zum Trägergas-Strömungsfeld im E-feldfreien Bereich mit unterschiedlichen Zeitkonstanten $\tau_H \sim d_p$ erfolgt. Dabei ist berücksichtigt, daß im fraglichen d_p und Druckbereich die Gas Zähigkeit γ ersetzt werden muß durch γ/C und der Cunningham-Schlupf-Faktor C unter den obigen Bedingungen im "Molekular-Strömungsbereich" der Partikelbewegung gegeben ist durch $C = 3,33 \lambda/d_p$ (λ = mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle).

Die zur Abb. 2 gehörenden Parameter sind: $p = 0,01$ mbar, $E = 20$ V/5 cm, $D = 5$ cm, $L = 7$ cm, $v_{\text{gas}} = 70$ m/sec, Ar-Trägergas.

Die in Fig. 2 eingezeichneten Trajektorien gelten für Y_2O_3 -UFPs mit Durchmessern $d_p = 5, 6,3, 10, 20$ und 100 nm und einer bzw. zwei Elementarladungen e_0 . Die nach Durchlaufen der Driftstrecke räumlich getrennten Partikelbahnen für (5 nm, e_0)- und (6,3 nm, $2e_0$)-UFPs veranschaulichen die Wirkung von unterschiedlichem C bzw. H trotz gleichem e/m -Verhältnis. Die Gasströmung verläuft in etwa in parallelen Bahnen 21a.

Abb. 3 zeigt einen elektrischen Selektor ohne Driftstrecke mit zusätzlicher seitlicher Strömungsauskopplung 23a, 23b, wodurch ein Weitertransport der durch die Öffnungen 20a, 20b selektierten Partikel zu einer Nachweis- oder Depositionsanordnung bewirkt werden kann. Die zu Fig. 2b gehörenden Parameter sind: $p = 0,1$ mbar, $v_{\text{gas}} = 20$ m/sec, $E = 20$ V/5 cm, $D = 5$ cm, $L = 15$ cm, Y_2O_3 - VSPs, Ar-Trägergas.

Fig. 4 zeigt einen elektrischen Selektor ohne Driftstrecke mit einer seitlichen Strömungsauskopplung 24 und den Parametern $p = 1$ mbar, $E = 200$ V/5 cm, $L = 10$ cm, $D = 5$ cm, $v_{\text{gas}} = 20$ m/sec ($v_{\text{gas}} = 10 - 30$ m/sec) und Ar-Trägergas. Die Partikel wurden in diesem Fall negativ aufgeladen ($d_p, -e_0$) und das elektrische Feld 13 ist deshalb umgepolt gegenüber den Fig. 2 und 3.

Bei diesem Selektor ist auch exemplarisch der Einfluß eines angenähert Hagen-Poissonille'schen Strömungsprofils berücksichtigt. Im Gegensatz dazu werden die bei Fig. 2 und Fig. 3 in etwa konstanten Einstromprofile durch einen Satz von parallelen, aneinander anschließenden Einstromrohren (eventuell mit Rechteckquerschnitt) mit jeweils konstanter mittlerer Geschwindigkeit eingestellt. Bei Fig. 4 strömt zusätzlich zu mit UFPs beladenem Trägergas 12 auch unbeladenes Ar-Trägergas 12b zwischen die Platten 13a und 13b ein. Das hier berücksichtigte Geschwindigkeitsprofil beeinflusst zwar die Bahnkurven etwas, ändert jedoch nichts am Wirkungsprinzip des Selektors.

Statt des elektrischen Selektors kann auch ein magnetischer Selektor benutzt werden, wie er schematisch mit berechneten UFP-Bahnen in Fig. 5 dargestellt ist. Dargestellt sind hier die durch Reibung modifizierten "Zyklotronbahnen" für ein Magnetfeld von 0,5 Tesla und eine Eintrittsgeschwindigkeit $v_0 = 20$ m/sec. Der homogene Magnetfeldbereich von hier z. B. 16 cm Durchmesser wird erzeugt zwischen den Polschuhen von z. B. 4 cm Abstand eines Elektromagneten. Das Magnetfeld ist senkrecht zur Zeichenebene gerichtet. Der gesamte Magnetfeldbereich wird von Trägergasströmung 25 mit annähernd konstanter Geschwindigkeit durchströmt, wobei die dazugehörigen Einstromdüsen in Fig. 5 nicht dargestellt sind. Der Druck in der Selektorkammer für die hier gezeigten Partikelbahnen beträgt 0,01 hPa. Eine überraschende Eigenschaft des gewählten Parametersatzes ist wiederum, daß trotz ein- bis mehrfacher Ladungen hier im interessierenden Größenbereich 1 bis 7 nm die geladenen UFPs mit gleicher Größe in räumlich gut getrennte Bereiche abgelenkt werden. Dadurch wird durch Ausblenden eines z. B. 3 cm ausgedehnten Bereichs 19 auf dem gestrichelt gezeichneten Polschuhumfang 26 - z. B. zentriert um die mit (5 nm, e_0) gekennzeichnete UFP-Bahn - bereits eine sehr gute Größenselektion erzielt. Vorteilhaft ist dabei auch, daß die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachladungen im Vergleich zu Einfachladungen in diesem Größenbereich bereits stark abnimmt. Eine weitere Steigerung der Auflösung kann zusätzlich durch Hintereinanderschaltung von magnetischem und elektrischem Selektor erzielt werden.

Der ausgeblendete Bereich 19 wird auch bei dem magnetischen Selektor auf ein Substrat als Auffänger gelenkt, wobei zur Kontrolle noch TEM-Netze für spätere TEM-Untersuchungen (TEM = Transmissions-Elektronen-Mikroskop) der UFP-Größen aufgebracht sein können, oder der selektierte Partikelstrom wird z. B. mit einem Elektrometer gemessen.

Auch hier kann durch Erhöhen oder Erniedrigen des Magnetfelds z. B. im Bereich von 0,01 bis 2 Tesla die gesamte Teilchengrößenverteilung durch Ablenkung in den obigen Detektorbereich bestimmt werden. Die Anordnung kann auch symmetrisch zur Strömungsachse bei zentraler Einstromung zum Nachweis negativ geladener Partikel und ihrer Größenverteilung verwendet werden. Es ist vorteilhaft, zur Verringerung des Einflusses des laminaren Strömungsprofils des Trägergases auf die UFP-Ablenkung zusätzliches nicht UFP-beladenes Inertgas in die Selektoranordnungen einzuführen,

wie auch schon in Fig. 1 gezeigt.

Ebenfalls von Vorteil ist das Betreiben der Selektoranordnungen bei Drücken 1 hPa, vorzugsweise 0,01 hPa.

Die Bedeutung dieser erfindungsgemäßen Bedingung wird deutlich bei Berücksichtigung des z. B. aus Journal of the Air Pollution Control Association, Bd. 30, Nr. 4, April 1980, S. 377 bis 381 bekannten Cunningham-Faktors C: Bezeichnet man die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle mit λ und den Partikeldurchmesser mit d_p , so gilt im "Knudsen-Bereich der Partikelbewegung"

$$C = 3,69 \sqrt{\frac{\lambda}{d_p}} \text{ für } 0,15 < \frac{2\lambda}{d_p} < 2,6 \quad (1)$$

und im "Molekular-Strömungsbereich" der Partikelbewegung

$$C = 0,33 \frac{\lambda}{d_p} \text{ für } \frac{2\lambda}{d_p} > 2,6 \quad (2)$$

Für zähe laminare Strömung und große Partikel gilt übrigens $C = 1$.

Die in erster Näherung druckunabhängige Gaszähigkeit η muß für $d < 100$ nm und $p < 10$ hPa durch η/C ersetzt werden muß. Der Einfluß der Gasviskosität für ultrafeine Partikel wird in diesem Druckbereich stark reduziert. Günstig ist also $p \leq 1$ hPa.

In der Partikelbewegungsgleichung

$$m \dot{v}_{\perp} - 3\pi\eta d_p \cdot v_{\perp} = eE_{\perp} \quad (3)$$

in der m die Partikelmasse und v die Partikelgeschwindigkeit parallel zum elektrischen Feld E_{\perp} und senkrecht zur Gasströmung bedeuten, muß η durch $\frac{\eta}{C}$ ersetzt werden.

Durch geeignete Dimensionierung der Größen, Druck P , Gasgeschwindigkeit v_{gas} und Feldstärke im Selektor wird erfindungsgemäß eine gute räumliche Trennung auch für kleine Partikeldurchmesser d_p ($d_p < 10$ nm) mit hoher Ausbeute bewirkt. Die Partikel können gezielt an gewünschte Stellen gebracht werden.

Als Skalierungsregel gilt, daß bei einer Verringerung des Drucks um $\frac{1}{K}$ auch die Feldstärke um ca. $\frac{1}{K}$ verringert oder die Strömungsgeschwindigkeit um \sqrt{K} erhöht werden kann, so daß die Ablenkungen für vorgegebenes d_p im gleichen Größenordnungsbereich liegen.

Zur Bestimmung der Bahnkurven $y(t)$, mit $y \parallel v$ und t = Flugzeit nach Eintritt in das Feld erhält man als Lösung von (3):

$$y = Z_p E_{\perp} t - \tau_H (1 - e^{-t/\tau_H}) \cdot Z_p E_{\perp} \quad (4)$$

wobei

$$Z_p = \frac{eC}{3\pi} d_p \eta \quad (5)$$

die elektrische Beweglichkeit des Partikels mit Durchmesser

$$d_p \text{ und } \tau_H = \frac{mC}{3\pi} \eta d_p \quad (6)$$

die Zeitkonstante für die Abbremsung des Partikels auf die Trägergasbewegung im feldfreien Fall ist.

Für die Skalierung von Selektoranordnungen bzgl. d_p gelten dann die Beziehungen

$$Z_p = e_0 \cdot 1,14 \cdot 10^{13} \frac{s}{g} \cdot \frac{(10\text{nm})^2}{d_p} \cdot \frac{1\text{mbar}}{p} \quad (7)$$

und

$$\tau_H = 2,98 \cdot 10^{-5} \frac{d_p}{10\text{nm}} \cdot \text{sec} \cdot \frac{1\text{mbar}}{p} \quad (8)$$

hier speziell mit den Zahlenkonstanten für den Fall Y_2O_3 -Partikel und Ar-Trägergas.

Für den magnetischen Selektor lauten die Bewegungsgleichungen in kartesischen Koordinaten, wobei das Magnetfeld $B \perp$ zur x-y-Ebene steht:

$$v_{\perp} + \frac{3\pi\eta d_p}{mC} \cdot v_{\perp} = \frac{e}{m} v_{\parallel} \cdot B \quad (9a)$$

$$v_{\parallel} + \frac{3\pi\eta d_p}{mC} \cdot v_{\parallel} = \frac{e}{m} v_{\perp} \cdot B \quad (9b)$$

Dieses gekoppelte System (9a), (9b) kann in der Näherung $v_{\text{gas}} \sim v_{\parallel}$ gelöst werden wie (3), wobei dort eE_{\perp} durch $-e v_{\text{gas}} B$ (10) zu ersetzen ist. Als Lösung von (9a) erhält man

$$y = -Z_p v_{\parallel} B t + Z_p v_{\perp} B \tau_H (1 - e^{-t/\tau_H}) \quad (11)$$

Unter der Ersetzung $eE_{\perp} \rightarrow -e v_{\parallel} B$ gelten dann die obigen Skalierungsüberlegungen sowie (7) und (8) ganz analog.

Patentansprüche

1. Verfahren zur schmalbandigen Größenselektion ultrafeiner Partikel, die per Laserstrahl aus einem festen Target erzeugt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die ultrafeinen Partikel mit einer Trägergasströmung in einen Bereich überführt werden, in dem eine im wesentlichen unipolare Aufladung der Partikel erfolgt, mit anschließendem Weitertransport durch Austritt aus einer Blende in das Kondensatorfeld eines elektrischen Selektors oder/und das Magnetfeld eines magnetischen Selektors, wobei dort die Parameter derart gewählt werden, daß eine Bahnaufspaltung im interessierenden Partikel-Größenbereich erfolgt, durch die man auf einem Detektor oder Substrat eine sehr schmalbandige Partikelgrößenverteilung erhält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unipolare Aufladung der UFPs durch Ladungstransfer mittels eines radioaktiven Präparats, speziell α , β^- und β^+ -Strahler, über einen Elektronen- oder Ionenstrahl, über die positive Raumladungszone (oder negative Raumladungszone bei elektronegativen Gasen wie O_2 , SF_6 , WF_6) einer normalen Gleichstrom-Glimmentladung oder über den Ladungstransfer von in einem RF- oder Penningvierpolkäfing gespeicherten Ionen (Elektronen) erfolgt, wobei die UFP-beladene Strömung jeweils direkt durch den Bereich mit unipolaren Ladungen hindurchtritt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Feld des elektrischen Selektors als homogenes elektrisches Feld zwischen zwei

Kondensatorplatten, die derart dimensioniert sind, daß ihr Abstand und ihre Länge in derselben Größenordnung wie die einzustellende UFP-Ablenkung nach Durchströmung der Anordnung liegen, und das Magnetfeld des magnetischen Selektors als

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die UFP-beladene Trägergasströmung durch eine aus Isolatormaterial bestehende Einströmdüse geeigneten Querschnitts in den Selektor seitlich versetzt, d. h. nicht-zentral einströmt, vorteilhaft im Fall unipolarer Aufladung, wodurch ein größerer geometrischer Ablenkbereich mit Einwirkung des jeweiligen Feldes zur Verfügung steht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum UFP-beladenen Trägergas UFP-freies Trägergas in zur UFP-Einströmdüsen benachbarten Düsen parallel mit einströmt und die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten dort jeweils gleich eingestellt werden, so daß man am Austritt in den Selektor ein Profil mit im wesentlichen konstanter Geschwindigkeit bekommt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Ausströmseite auch mehrere Öffnungen vorgesehen sind, wodurch das Trägergas in der Regel zu derselben Pumpe abgepumpt wird, wobei der selektierte Bereich jedoch vorteilhaft zu einer weiteren Pumpe abgesaugt wird, vor der ein Detektor- oder Depositionsbereich wie z. B. eine CVD-Kammer, angeordnet ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Austrittsbereich der selektierten UFPs 5 bis 30% des geometrischen Ablenkbereichs des Selektors beträgt und mindestens 50% außerhalb der Achse der unabgelenkten Partikel liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem elektrischen bzw. magnetischen Selektorfeld eine Driftstrecke mit im wesentlichen paralleler Trägergasströmung und annähernd konstanter Strömungsgeschwindigkeit im selektierten UFP-Ablenkbereich nachgeschaltet wird, deren Länge größer/ungefähr gleich der Länge des durchströmten Feldbereichs ist, wobei die Detektion bzw. Überführung der selektierten UFPs zu einer Detektor- oder Depositionskammer erst nach dieser Driftstrecke erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die durch eine enge Blende nach dem Feldbereich selektierten UFPs

mit gleichem $\frac{e}{m}$ Verhältnis während und nach der Driftstrecke eine unterschiedliche Bahnkurvenaufspaltung gemäß ihrem Durchmesser d_p erfahren und diese Aufspaltung zu einer zusätzlichen d_p -Selektion durch eine verschiebbare Schlitzanordnung vor dem Detektor eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im elektrischen Selektor zusätzlich seitliche Abpumpöffnungen in den Kondensatorplatten zum Weitertransport von UFPs im vorselektierten Partikelgrößen bzw. e/m -Bereich vorgesehen sind, so daß die Selektion bereits vor der kompletten Durchströmung des Se-

lektorfeldes erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische Feld ein räumlich inhomogenes Feld und auch das magnetische Feld des magnetischen Selektors ein räumlich inhomogenes Feld ist, wobei die über den eingesetzten Selektorbereich gemittelten Werte in denselben Größenbereichen wie die in Ansprüchen 5 und 6 genannten Feldstärken liegen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß für den elektrischen Selektor folgender Parametersatz verwendet wird: $U = 10$ bis 300 V, $D =$ Abstand der Platten $= 3$ bis 10 cm, $v_{\text{gas}} = 10$ bis 100 m/sec, $L = 5$ bis 25 cm, $Q =$ Gasdurchsatz $= 5$ bis 20 slm. Gesamtdruck in der Selektorkammer $1,0$ bis $0,001$ mbar.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß für den magnetischen Selektor folgender Parametersatz verwendet wird: $B = 0,1$ bis 2 T, vorzugsweise $0,5$ Tesla, $v_{\text{gas}} = 10$ bis 100 m/sec, Abstand der Polschuhe einige cm, Durchmesser der Polschuhe 6 bis 30 cm, Gesamtdruck im magnetischen Selektor $1,0$ bis $0,001$ mbar.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß geeignete Kombinationen der Selektorparameter derart ausgewählt werden, daß die Bahnkurvenaufspaltung für UFPs im Größenbereich d_p von $1 \text{ nm} \leq d_p \leq 10 \text{ nm}$ mehr als 3 cm beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Targetkammer bei der Partikel-Erzeugung größer als der Druck im Aufladebereich ist, der Druck im Aufladebereich größer als der Druck im Selektor ist und der Druck im Selektor größer als der Druck in einer nachgeschalteten Depositionskammer (z. B. mit CVD-Kodeposition) ist, und daß die gesamte Gasströmung zu einer (einzigen) Pumpstufe hin erfolgt.

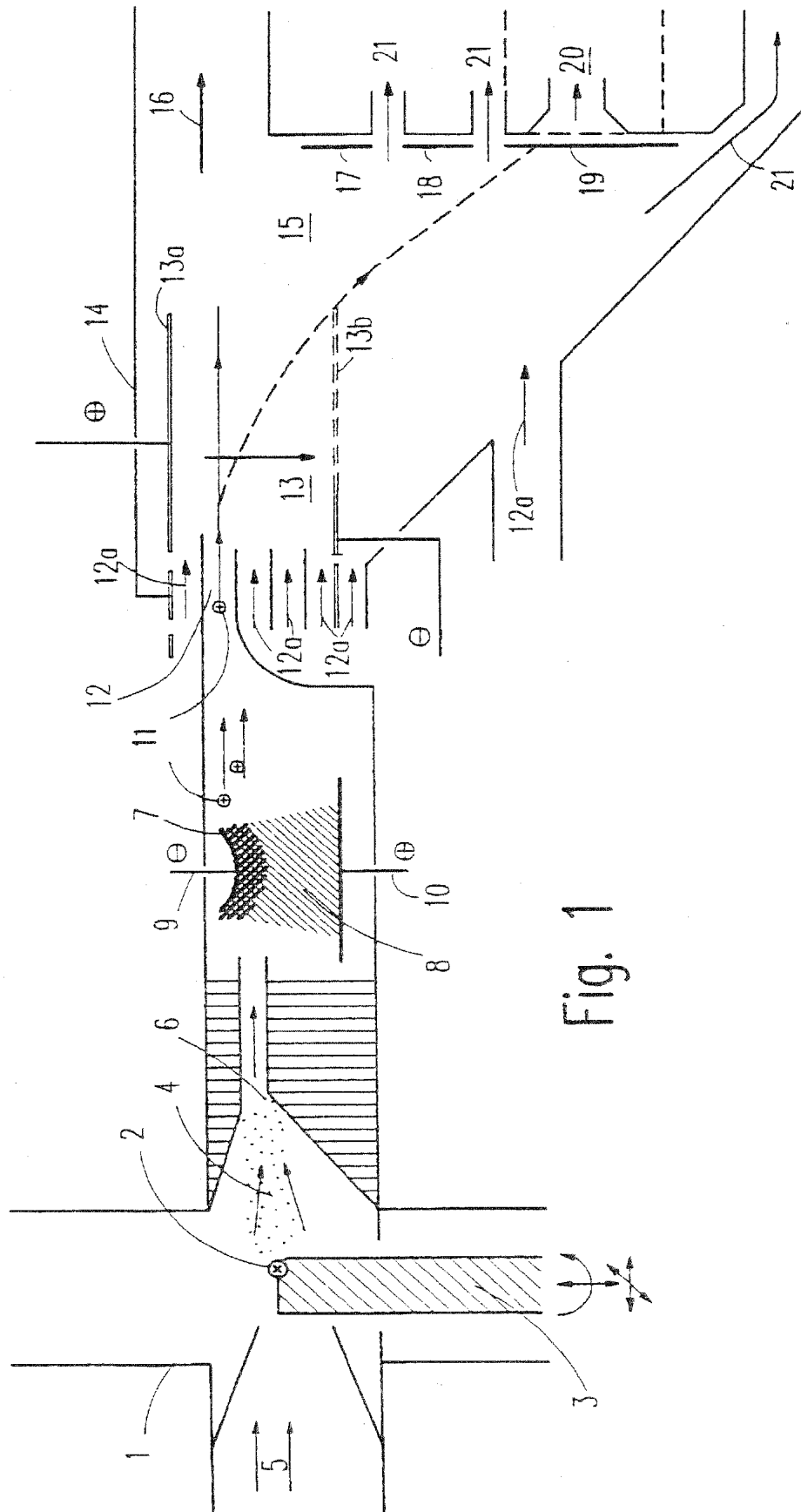
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung der UFPs im Druckbereich p von $0,5$ bis 1000 hPa, vorzugsweise p 10 hPa, die Aufladung der UFPs im Druckbereich $0,5$ bis 50 hPa und die Selektion im Druckbereich $0,001$ bis 10 hPa, vorzugsweise bei $0,01$ bis 1 hPa, erfolgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß durch sukzessive Variation des elektrischen Feldes (= der Feldstärke) im elektrischen Selektor oder des Magnetfeldes des magnetischen Selektors und jeweils anschließende Detektion die gesamte Größenverteilung eines unter gleichen Bedingungen erzeugten Partikelensembles bestimmt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Aufladungszone eine hintereinandergeschaltete Selektion mit einem magnetischen und einem elektrischen Selektor erfolgt.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —



1

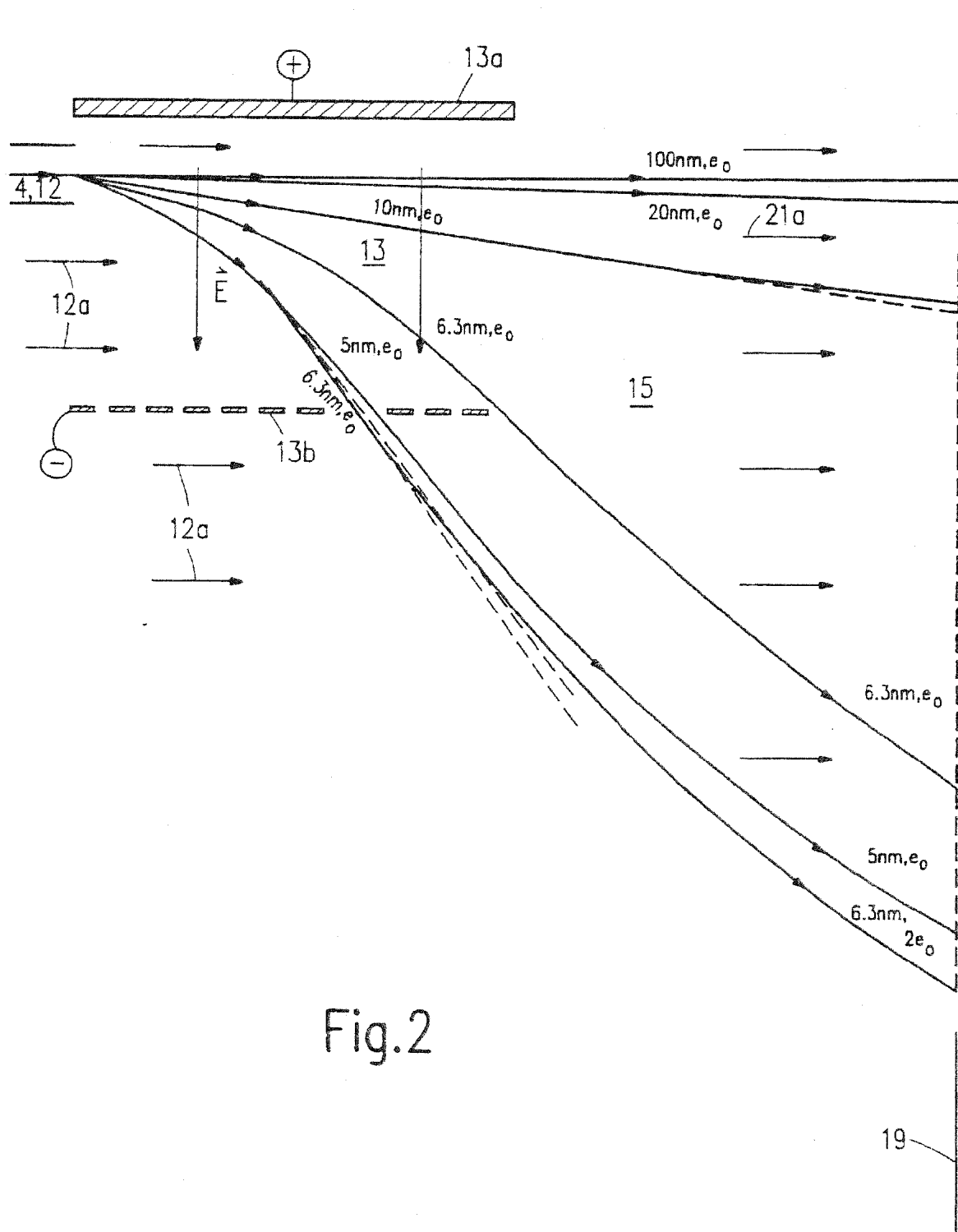


Fig.2

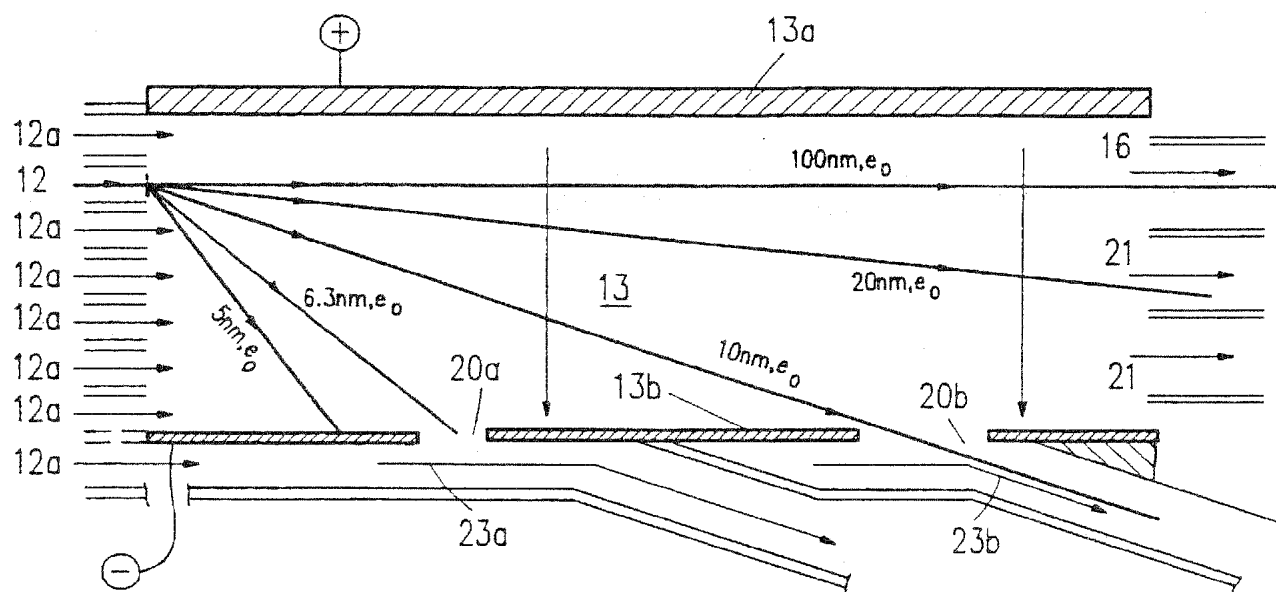


Fig. 3

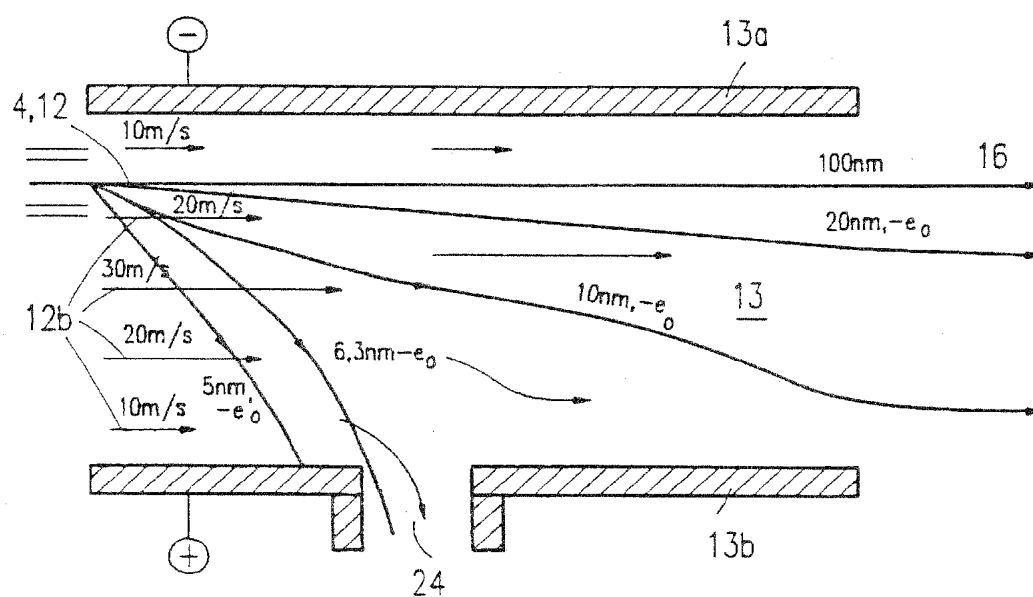


Fig. 4

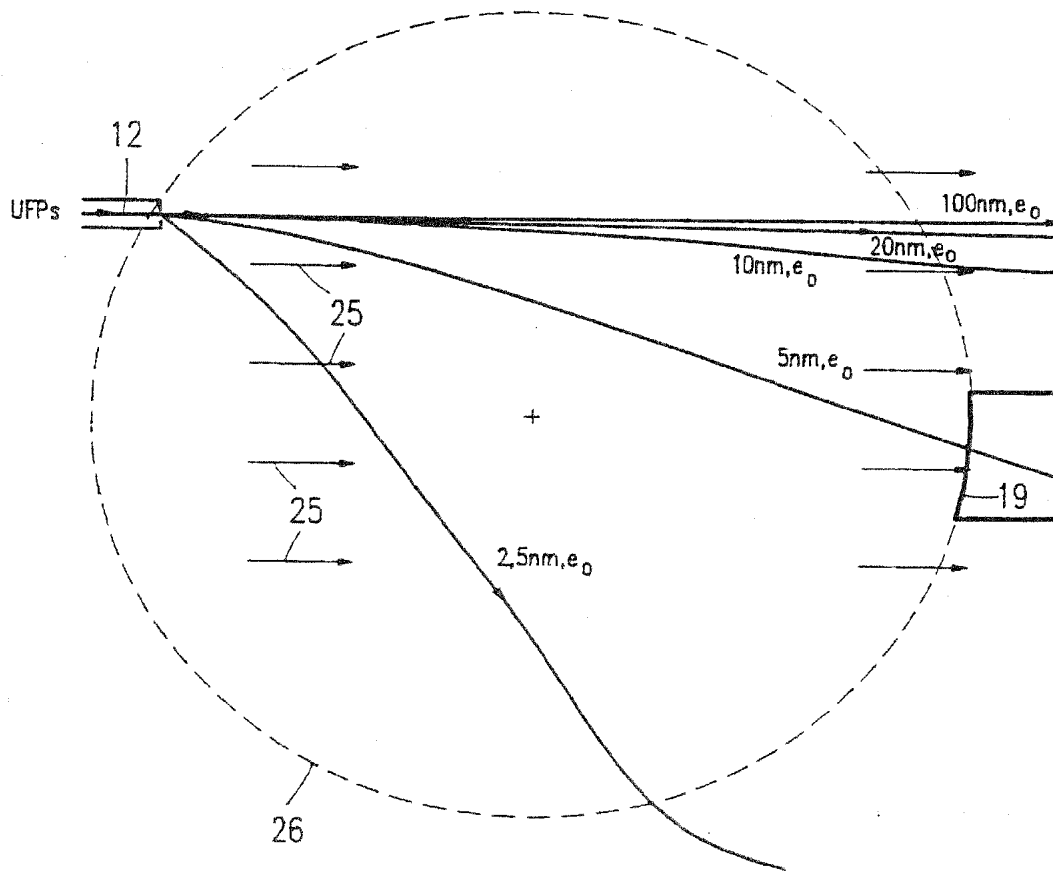


Fig.5